

氏 名	高橋 聡
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	工 学
学位授与番号	博甲第3144号
学位授与の日付	平成18年 3月24日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Study on Hydrogen Bonding Systems of Trifluorolactates for Crystal Engineering (結晶工学を指向したトリフルオロ乳酸エステルの水素結合に関する研究)
論文審査委員	教授 宇根山健治    教授 田中 秀雄    教授 酒井 貴志 助教授 片桐 利真

## 学位論文内容の要旨

結晶中の分子の配列構造を分子が自ら集まろうとする性質（自己集合）を利用して制御する手法は結晶工学（Crystal Engineering）と呼ばれ、これからの有機材料開発を革新的に進める手法と期待される。本研究では、トリフルオロ乳酸エステル分子の水素結合による自己集合能力を利用した結晶構造制御と、得られたナノ細孔体の機能評価に関するものである。

1) トリフルオロ乳酸エステルの結晶構造と、その分子間水素結合の構造について、単結晶 X 線構造解析により得られた研究成果をまとめた。トリフルオロ乳酸エステルは連続的な水素結合を介して1次元的な自己集合体（水素結合ネットワーク）を形成していた。このことから、トリフルオロ乳酸エステルの水素結合ネットワークはその分子を1次元的に5 Å間隔で整列させる能力を持つことを示し、これを結晶工学に利用できることを示した。

2) 分子内にトリフルオロ乳酸の両方の鏡像異性体を含む(R,S)-二頭型トリフルオロ乳酸エステルを設計、合成し、その自己不斉認識による同じ立体構造を有するトリフルオロ乳酸エステルの立体特異的な水素結合の形成を確認した。すなわち、分子に「右手」と「左手」を導入して、結晶中で「握手」をさせるようにその分子を連結できることを示した。

3) 二頭型トリフルオロ乳酸エステルの結晶構造を系統的に解析し、結晶工学的見地から考察した。トリフルオロ乳酸エステルの水素結合は結晶構造を単純化し、予測性の高い結晶構造を与えることを明らかにした。そして、結晶中にトリフルオロメチル基を壁面とするトンネル構造を構築し、分子構造によってそのトンネル細孔径を1～4 Åの間で調整できることを示した。

4) 上記結晶工学的研究により得られたトンネル細孔結晶のガス吸着機能を検討した。細孔径2.5 Åのトンネルを有する結晶は、その細孔径よりも大きなガス分子（窒素・アルゴン・二酸化炭素）を吸着した。そして、アルゴンを吸着させた結晶の単結晶 X 線構造解析により、ガス分子の吸着に伴うトンネル構造変化を示した。さらに二酸化炭素は最も吸着されやすく、他のガス分子に対する二酸化炭素の選択的吸着材料としての可能性を示唆した。

以上、本研究では、トリフルオロ乳酸エステルの水素結合構造を単結晶X線構造解析により明らかにし、その水素結合の結晶工学における有用性を二頭型トリフルオロ乳酸エステルの結晶構造から示した。また、二頭型トリフルオロ乳酸エステルにおける分子の対称性と結晶構造の関係を明らかにし、結晶工学における分子設計の指針を得た。さらにこの結晶工学的研究から得られた細孔性結晶の興味深いガス吸着能を見出した。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、トリフルオロ乳酸エステル類の合成から X 線結晶構造解析をへて、その機能評価まで幅広く行われた一連の研究をまとめたものである。研究の成果は以下の 3 項目に要約される。

- 1) 光学的に純粋なトリフルオロ乳酸エステル、ジフルオロ乳酸エステル、及びトリクロロ乳酸エステルを合成し、その結晶中の水素結合構造を X 線結晶構造解析により精密に解析し、比較検討した。これにより、トリフルオロ乳酸エステルの特異な自己不斉認識能力の発現機構を考察している。また、その結晶工学的な利用の可能性を示している。
- 2) 二頭型のトリフルオロ乳酸エステルを系統的に合成し、X 線結晶構造解析によりその結晶構造を明らかにした。これにより、それぞれ異なる不斉炭素を両端に持つ二頭型トリフルオロ乳酸エステルの自己不斉認識能力を利用した 2 元的分子認識と、その限界を示している。さらに結晶構造を、両端のトリフルオロ乳酸部位の不斉の対およびそれをつなぐメチレン鎖の構造対称性により系統的に説明している。これらの結晶工学的知見を基に結晶中に内口径 1 ～ 4 Å のトンネル細孔の構築を達成している。
- 3) 上記結晶工学的に構築した内径 2.5 Å のトンネル細孔性結晶へのガス吸着機能を検討・考察している。これによりこの細孔が膨潤を伴い内口径よりも大きな直径を持つガス分子（アルゴン・二酸化炭素）を取り込むことを示した。またそのアルゴン分子を取り込んだ結晶の X 線構造解析により、このトンネル細孔へのアルゴン分子の吸着に関する構造的な知見を得ている。

以上述べたごとく、上記の研究成果は学術的に優れており、工学的応用の可能性を持つものであるので、博士（工学）に値すると認める。